

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-233085

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

B60K 6/02  
B60L 7/10  
// H01M 10/40  
H01M 10/44

(21)Application number : 2000-054438

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 25.02.2000

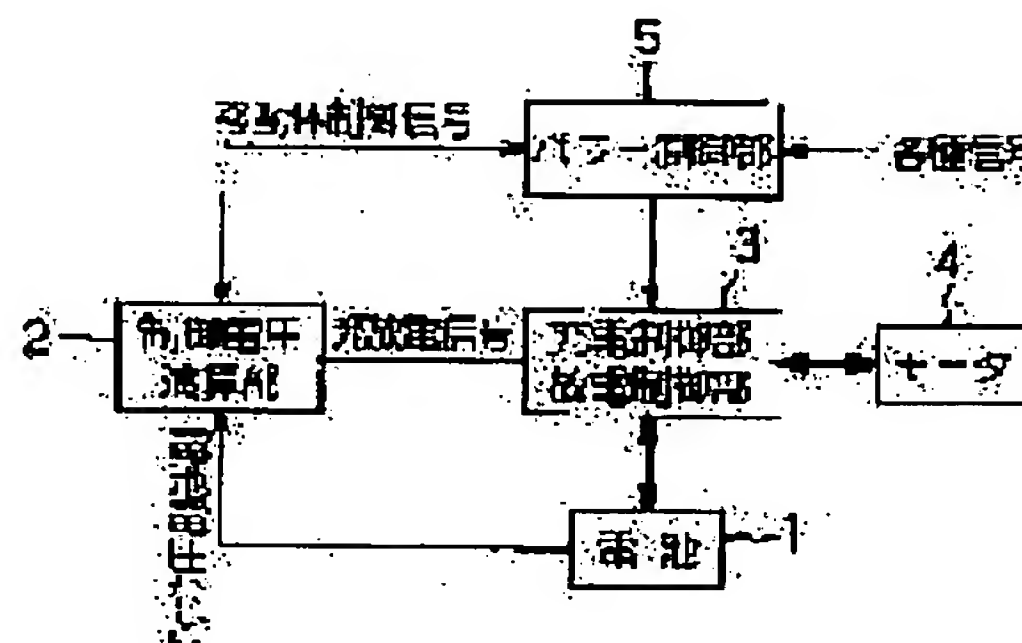
(72)Inventor : TODA MASAYUKI  
KAWASE KENICHI

## (54) CHARGING METHOD FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently regenerative-charge a non-aqueous electrolyte secondary battery by a regenerative power from a motor.

**SOLUTION:** When a non-aqueous electrolyte secondary battery, i.e., a power source of a moving body is regenerative-charged by a regenerative power from a motor, a charge control voltage, i.e., an upper limit voltage of charge is temporarily enhanced to an excess charge area of the non-aqueous electrolyte secondary battery. At this time, an interval resistance of the non-aqueous electrolyte secondary battery is detected and the charge control voltage may be changed corresponding to a value of the internal resistance detected. A start signal of the regenerative-charging is formed, for example, an acceleration off signal of the moving body or a brake-on signal of the moving body.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 6 0 K 6/02		B 6 0 L 7/10	5 H 0 2 9
B 6 0 L 7/10		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 3 0
// H 0 1 M 10/40		10/44	A 5 H 1 1 5
10/44		B 6 0 K 9/00	C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願2000-54438(P2000-54438)	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22)出願日	平成12年 2 月25日 (2000. 2. 25)	(72)発明者	任田 正之 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エナジー・テック内
		(72)発明者	川瀬 賢一 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(74)代理人	100067736 弁理士 小池 晃 (外2名)

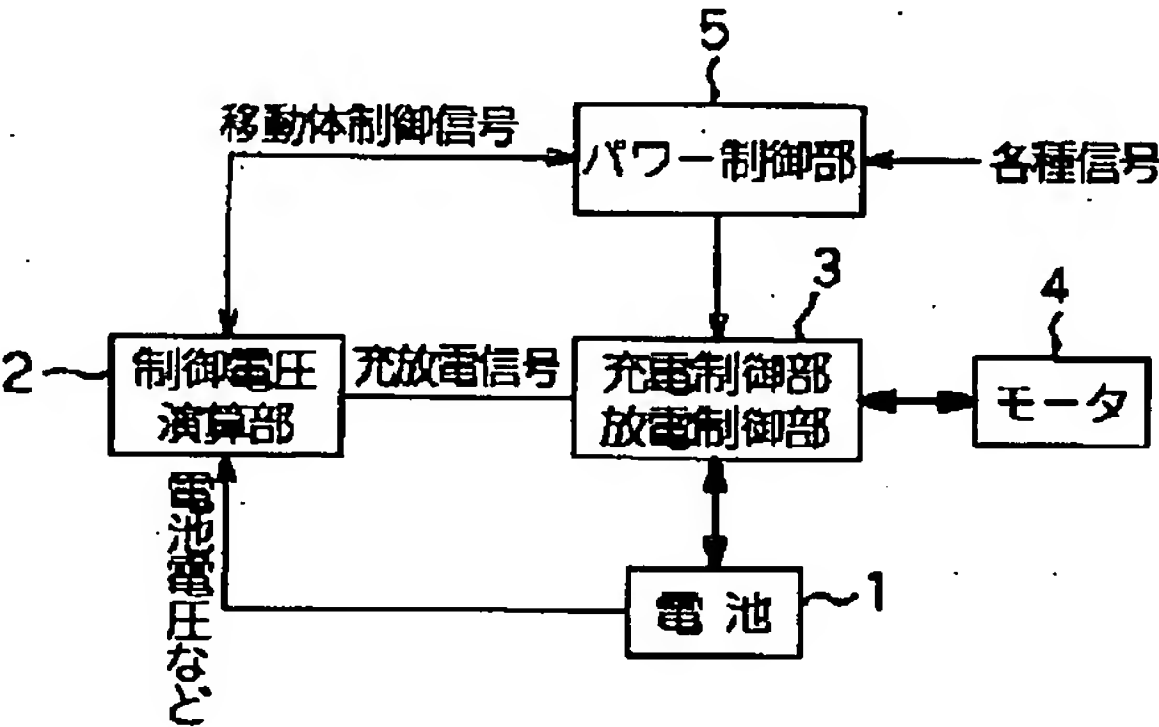
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池の充電方法

(57)【要約】

【課題】 モータからの回生電力により非水電解液二次電池を効率的に回生充電する。

【解決手段】 移動体の動力源である非水電解液二次電池をモータからの回生電力により回生充電するに際し、充電の上限電圧となる充電制御電圧を一時的に非水電解液二次電池の過充電領域まで高める。このとき、非水電解液二次電池の内部抵抗を検出し、検出された内部抵抗の値に応じて上記充電制御電圧を変更するようにしてもよい。回生充電の開始信号は、例えば移動体のアクセルオフ信号、あるいは移動体のブレーキオン信号とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 移動体の動力源である非水電解液二次電池をモータからの回生電力により回生充電するに際し、充電の上限電圧となる充電制御電圧を一時的に非水電解液二次電池の過充電領域まで高めることを特徴とする非水電解液二次電池の充電方法。

【請求項2】 非水電解液二次電池の内部抵抗を検出し、検出された内部抵抗の値に応じて上記充電制御電圧を変更することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池の充電方法。

【請求項3】 移動体のアクセルオフ信号を上記回生充電の開始信号とすることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池の充電方法。

【請求項4】 移動体のブレーキオン信号を上記回生充電の開始信号とすることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池の充電方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、いわゆるハイブリッド自動車等の移動体の動力源として使用される非水電解液二次電池の充電方法に関するものであり、特に、モータからの回生電力を利用した回生充電法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池、例えばリチウムイオン二次電池等は、エネルギー密度が高く、出力密度も高いため、電気自動車やハイブリッド自動車、さらには電気自転車や電動スクータ等の移動体の電源として開発が進められ、一部実用化されている（例えば、マテリアルインテグレーション 99年 第12巻 第3号 P 49～P 62参照）。

【0003】非水電解液二次電池系では、電池の保護回路や電圧・温度等をモニタするコントローラが用いられ、サイクル寿命の向上や安全性の向上を狙いにしてセル（単電池）毎に電圧を検出している。

【0004】この保護回路では、例えば充電時の上限電圧（以降充電制御電圧と言う。）を設定して、セル電圧が過充電電圧に至ると充電を停止したり、充電電流を絞り込んだりしている（例えば特開平6-105457号公報参照）。例えば、通常のCo系リチウムイオン電池（正極にLiCoO<sub>2</sub>を用いたリチウムイオン電池）では、充電制御電圧を過充電に至る直前の4.2V近辺に設定している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前述の移動体用動力源として用いた非水電解液二次電池系においては、モータから減速時等の回生エネルギーが加わると電池は回生充電されるが、回生充電時に流れる電流による電圧降下分が上乗せされるため、上記充電制御電圧の制限により回生電力が制限されるという問題がある。

【0006】この現象を図を用いて説明する。

【0007】図6に代表的なリチウムイオン二次電池の入出力特性を示す。入出力特性の測定に際しては、出力特性の場合の下限電圧を2.5Vとし、入力特性の場合の上限電圧を4.2Vとしている。

【0008】特に、入力特性の上限電圧（充電制御電圧）を4.2Vに設定しているのは、このリチウムイオン二次電池系では、充電電圧が4.2Vを越えると過充電領域となるためである。

10 【0009】この図6からも明らかなように、実際に多用されることが想定される領域（放電の深さDOD60%以下）では、出力よりも入力の方が低く、回生特性が悪いという問題がある。この入力特性が悪い理由は、回生入力時に電池の内部抵抗による電圧降下分が上乗せされ、充電制御電圧に至るのが早いことによる。

【0010】本発明は、このような従来の状況に鑑みて提案されたものであり、回生効率を大幅に改善することが可能な非水電解液二次電池の充電方法を提供することを目的とする。

20 【0011】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の充電方法は、移動体の動力源である非水電解液二次電池をモータからの回生電力により回生充電するに際し、充電の上限電圧となる充電制御電圧を一時的に非水電解液二次電池の過充電領域まで高めることを特徴とするものである。

【0012】通常、非水電解液二次電池を充電する際には、充電電圧を過充電領域に至る前の電圧に抑えるというのが一般的である。

30 【0013】本発明では、このような常識を破り、充電制御電圧を過充電領域の電圧に設定している。

【0014】このように、回生時の充電制御電圧を、電池の内部抵抗による電圧降下分を加味した充電制御電圧に設定することにより、回生入力特性が大幅に改善される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した非水電解液二次電池の充電方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

40 【0016】まず、移動体の動力源として用いられる非水電解液二次電池であるが、いわゆるリチウムイオン二次電池等、通常の構成の非水電解液二次電池を挙げることができる。

50 【0017】例えば、本発明において対象とする非水電解液二次電池の正極に使用する活物質としては、リチウム含有化合物が挙げられる。リチウム含有化合物としては、例えばLi<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>（但し、Mは1種類以上の遷移金属を表す。）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物等が挙げられ、中でもLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等が好ましい。



【0018】このようなリチウム遷移金属複合酸化物は、例えばリチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物等を出発原料とし、これらを組成に応じた量で配合し、600～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。

【0019】一方、非水電解液二次電池の負極に使用される活物質としては、炭素材料が挙げられる。炭素材料としては、リチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能なものであれば良く、2000℃以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料や、結晶化しやすい原料を3000℃近くの高温で処理した人造黒鉛、天然黒鉛等の高結晶性材料が用いられる。例えば、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等が使用可能である。

【0020】また、非水電解液は、有機溶媒とそれに溶解した電解質からなっている。ここで、有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状エステル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル等を挙げることができ、1種もしくは2種以上のものを混合して用いることができる。電解質としては、溶媒に溶解し、イオン導電性を示すリチウム塩であれば特に限定されことなく、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等を挙げることができ、やはり1種もしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0021】動力源となる非水電解液二次電池は、例えば、以上のような正極活物質をシート状のアルミ箔に塗布後、適当な幅と長さにカットされた帯状の正極と、以上のような負極活物質をシート状の銅箔に塗布後、適当な幅と長さにカットされた帯状の負極と、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、あるいはこれらの複合膜によって形成された帯状のセパレータを介して重ね合わせ、これを多数回巻回したスパイラル状電極体を金属製、あるいはラミネートケースに収納し、これを安全弁や蓋等で密閉したものである。

【0022】図1は、移動体におけるモータの駆動系を示すものであり、上記のような非水電解液二次電池が動力源として組み込まれている。

【0023】このモータ駆動系は、単セル、あるいはそれらを組み合わせた組電池からなる電池1、電池1からの電圧(セル電圧及び組電池電圧)や温度等の信号を受けて各種演算を行い充放電制御部へ充放電制御信号を送る制御電圧演算部2、充放電制御信号を受けてモータと電池1間の電力の流れを制御する充放電制御部3、駆

動、発電あるいは回生を行うモータ4から構成される。

【0024】また、移動体の各種信号(速度、温度、パワーON、パワーOFF信号など)は、パワー制御部5に取り込まれ、パワー制御部5から充放電制御信号が充放電制御部3に出力されるとともに、パワー制御部5は、電池1の制御電圧演算部2と移動体及び電池1に関する信号を相互通信する。

【0025】上記制御電圧演算部2は、図2に概略構成を示すように、セル電圧検出部21とセルの電圧信号を演算処理する演算部22と充放電制御部と信号を通信するインターフェース部23とから構成される。

【0026】電池1は、それを構成する多数個のセルを直並列接続したものからなる。セルは、所定の個数毎にブロック化され、そのブロック毎に制御電圧演算部2が接続されている。

【0027】セル電圧検出部21では、各セル毎の電圧が検出され、AD変換されて演算部22へ取り込まれる。演算部22は、各セルの電圧が所定値の範囲(例えば2.5V～4.2V)に入るように充放電許容信号をインターフェース部23を介してパワー制御部5へ送る。例えば充電時の場合、電池中のあるセルの電圧が充電制御電圧4.2Vに達したら、充電停止信号をパワー制御部5へ送り、充電が停止あるいは充電電流が絞り込まれ、放電時の場合、電池1中のあるセルの電圧が放電制御電圧2.5Vに達したら、放電停止信号をパワー制御部5へ送り、放電を停止あるいは放電電流を絞り込む。

【0028】また、演算部22では、パワー制御部5から送られた制御信号により、上記充電制御電圧あるいは放電制御電圧の電圧レベルを任意に設定することができる。

【0029】具体的には、本発明では、回生時にパワー制御部5から回生信号を受けると、演算部22で充電制御電圧を4.2Vから過充電領域の充電電圧である4.3Vに高め、回生受け入れ性を改善する。

【0030】図3は、制御電圧演算部2のフローチャートを示すものである。制御電圧演算部2では、例えばこの図3に示すフローチャートに従って過充電電圧の変更を行う。

【0031】なお、上記のフローチャートにおいて、回生開始信号としては、移動体のアクセルスイッチオフ(OFF)信号、ブレーキスイッチオン(ON)信号、さらには移動体の減速信号及びこれらが複合した信号を用いることができる。

【0032】このような駆動系において、例えば、先に述べたような移動体のアクセルスイッチオフ(OFF)の信号、ブレーキスイッチオン(ON)の信号、移動体の速度信号を演算処理することにより、回生充電のタイミングを検出することができる。

【0033】本発明においては、このような回生に関する

る信号に基づき、例えば、これまで4.2Vに設定していた充電制御電圧（充電の上限電圧）を一時的に過充電領域である4.3Vに高め、電池の内部抵抗に起因するIR降下の上乗せ分を補正する。これによって実効的な回生電力を大きくすることが可能となる。

【0034】また、このとき、電池の内部抵抗の大きさから充電制御電圧の大きさを変更することも可能である。この場合、充放電制御部3及び制御電圧演算部2から、電池1に流れる電流とその時の電圧から電池の内部抵抗を検出することができる。この電池の内部抵抗の大きさから充電制御電圧を一時的に高める大きさを変更することにより、電池の劣化に因らず所定の回生入力特性が得られるという特徴もある。

【0035】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

#### 【0036】電池の作製

##### 非水電解液二次電池A

この電池において、正極は次のように作製した。

【0037】まず、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルを混合し、この混合物を空气中900℃の条件で5時間焼成した。得られた材料についてX線回折測定を行つた結果、JCPDSファイルに登録された $\text{LiCoO}_2$ のピークと一致するものであった。

【0038】このようにして得られた材料を粉碎し、これを正極活物質として使用したが、この粉碎した粉末をレーザー回折法で測定した結果、累積50%粒径が15 $\mu\text{m}$ であった。

【0039】次に、得られた $\text{LiCoO}_2$ 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部を混合し、この混合物87重量部に導電材として鱗片状黒鉛（ロンザ社製、商品名KS15）8重量部とビッチ系粒状炭素（ $d_{0.01} = 0.337\text{nm}$ 、 $L_c = 30\text{nm}$ 、嵩密度 $= 0.57\text{g/cm}^3$ 、累積50%粒径 $= 16\mu\text{m}$ ）2重量部、結着剤（ポリフッ化ビニリデン）3重量部を加え、これを混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー（ペースト状）にした。

【0040】一方、負極材としては、石油ビッチを酸素雰囲気中、1000℃で加熱処理して得られた（いわゆる酸素架橋を施した）炭素を粉碎し、平均粒径が22 $\mu\text{m}$ で1~100 $\mu\text{m}$ の粒径分布を有する材料を用いた。この炭素材90重量%と結着材であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量%とを混合し、ここに溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを加えて合剤化し、厚さ15 $\mu\text{m}$ の銅箔集電体上に両面均一に塗布し乾燥させた後、ローラプレス機を用いて加圧成型して負極を作製した。

【0041】次に、正極、負極を所定の幅に切断した後、AlとNiのリード体を各々の電極の端部に溶着させた。

【0042】これらの正極、負極と微多孔性ポリエチレン製セパレータを正極/セパレータ/負極/セパレータの順に重ね、多数回巻回して渦巻状素子を作製した。次に、この渦巻状素子の上下にポリプロピレン製絶縁板を載置し、鉄製缶容器に入れ、Niリードを缶底に溶接し、さらにポリプロピレン製絶縁ガasketを載置して正極リード体をアルミニウム製安全弁に溶接した後、電解液として炭酸プロピレンと炭酸ジメチルの等量混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル/L溶解させた溶液を注液して、安全弁、トップカバーを順番に載置した後、缶開口部をカシメて外径40mm、長さ100mmの円筒型電池を作製した。

##### 【0043】非水電解液二次電池B

二酸化マンガンを平均粒子径が7 $\mu\text{m}$ である材料と平均粒子径2 $\mu\text{m}$ の炭酸リチウムをLi/Mn比が0.5になるように計量し、乳鉢で混合した。

【0044】この混合物をアルミナボートに入れ800℃で12時間熱処理し、室温まで冷却した後、再び乳鉢で混合し、アルミナボートに移し、800℃で12時間熱処理し冷却してリチウムマンガン酸化物を得た。

【0045】得られた化合物をX線回折で測定した結果、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に一致するピークを有する化合物であった。さらに、この化合物の粒子径分布を測定した結果、平均粒径が10 $\mu\text{m}$ を示していた。

【0046】このリチウムマンガン酸化物87重量%と導電材であるグラファイト6重量%、及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）4重量%を混合した。

【0047】次に、この混合物に溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンを加えて合剤化して、厚さ20 $\mu\text{m}$ のAl箔を集電体としてこの上に両面均一に塗布し乾燥させた後、ローラプレス機を用いて加圧成型し正極を作製した。

【0048】負極は上記の非水電解液二次電池Aと同じ電極を用いた。

【0049】以下、上記非水電解液二次電池Aと同様に電極を作製し、多数回巻回して渦巻状電極素子を作製した。次いで、非水電解液二次電池Aと同様の電解液を注入し、これをカシメて外径40mm、長さ100mmの円筒型電池を作製した。

##### 【0050】充電制御電圧の検討

充電制御電圧を一時的に高めた場合の回生入力特性を図4及び図5に示す。図4は、非水電解液二次電池Aを用いた場合の例であり、充電制御電圧を4.2Vから4.3Vに高めた時の入力特性を示してある。

【0051】また、図5は、非水電解液二次電池Bを用いた例であり、充電制御電圧を4.2Vから4.3Vあるいは4.4Vに高めた時の入力特性を示してある。図からわかるように、充電制御電圧を一時的に0.1V~0.2V高めることにより回生入力特性が著しく改善さ



れている。

【0052】上記のように回生入力特性が著しく改善されるのは、次の理由による。一般的にリチウムイオン電池等の非水電解液電池は、平衡電圧が高い。ここで、回生電力を $W$ 、回生電圧を $V$ 、電池電圧を $E$ 、回生電流を $I$ 、電池の内部抵抗を $R$ とすると、 $W = IV = I(E + IR)$ となり、回生時に内部抵抗に起因する $IR$ 降下分が上乘せされる。この時、上限電圧を4.2Vに制限すると（つまり充電制御電圧を4.2Vに設定すると）平衡電圧が高い分と合わせて、回生電力が制限される。そこで、 $IR$ 降下分をキャンセルすべく一時的に充電制御電圧を高めると回生入力特性が著しく改善される。

【0053】このように過充電電圧を高めると、サイクル寿命や安全性への影響が懸念されるが、数十秒程度以下の回生であればサイクル寿命や安全性への影響はない。また、長い下り坂での長時間回生や電気自動車の場合の充電等での過充電の虞れに対しては、例えば回生充\*

#### 寿命試験A:

試験条件	初期に対する200サイクル後の容量
4.2V~2.5V	92.2%
4.3V~2.5V	89.6%

【0058】

【表2】

#### 寿命試験B:

試験条件	初期に対する4万ハルス後の容量
4.2Vmaxハルス	94.8%
4.3Vmaxハルス	94.5%

【0059】この試験結果から明らかなように、寿命試験Aでは、充電末期に開路電圧OCVが4.3Vに達するため寿命性能の低下が見られるが、寿命試験Bでは、パルス的に4.3VになってもOCVとしては4.2V以下に抑えられるため、寿命性能の低下がほとんど無い。

【0060】以上の結果から、再生時に一時的に充電制御電圧を4.3Vに高めても寿命への影響が無いことがわかる。

【0061】

【発明の効果】以上説明してきたように、非水電解液二次電池を電気自動車やハイブリッド自動車、電動自転車や電動スクータ等の移動体の動力源として用いる電源系において、モータからの回生電力により非水電解液二次電池を回生充電する際に、充電制御電圧を一時的に高めて回生充電電力を高めることにより、以下の効果を得る

\* 電時間を所定値以下に規定することや、移動体の速度信号にて回生充電か通常充電かを判断することで、無用な過充電を防止することができる。

#### 【0054】寿命性能への影響

充電制御電圧を例えば4.2Vから4.3Vへ高めた場合、寿命への影響が懸念される。そこで、充電制御電圧を4.2Vから4.3Vへ高めた場合の寿命性能を調査した。

【0055】寿命試験Aは、CC-CV充電した場合のサイクル寿命試験で、カットオフを2.5Vとしている。また、寿命試験Bは、DOD50%を中心にしてパルス放電とパルス充電を繰り返したサイクル寿命試験である。パルス充電は回生時のパルス入力を想定した回生充電に相当する。

【0056】試験結果を表1及び表2に示す。

【0057】

【表1】

ことができる。

【0062】すなわち、先ず第1に、一時的に充電制御電圧を高めることにより、回生入力特性を著しく改善できる。

【0063】また、電池の内部抵抗を検出し、それに基づいて充電制御電圧を設定するため、サイクルに因らず一定の回生入力特性が得られる。

【0064】さらに、移動体の各種信号を利用して制御するため、無用の過充電の虞れが無い。

【図面の簡単な説明】

【図1】モータの駆動系を示すブロック図である。

【図2】制御電圧演算部の構成を示すブロック図である。

【図3】制御電圧制御部における充電制御電圧変更手順を示すフローチャートである。

【図4】非水電解液二次電池Aを使用した場合の回生入力特性を示す特性図である。

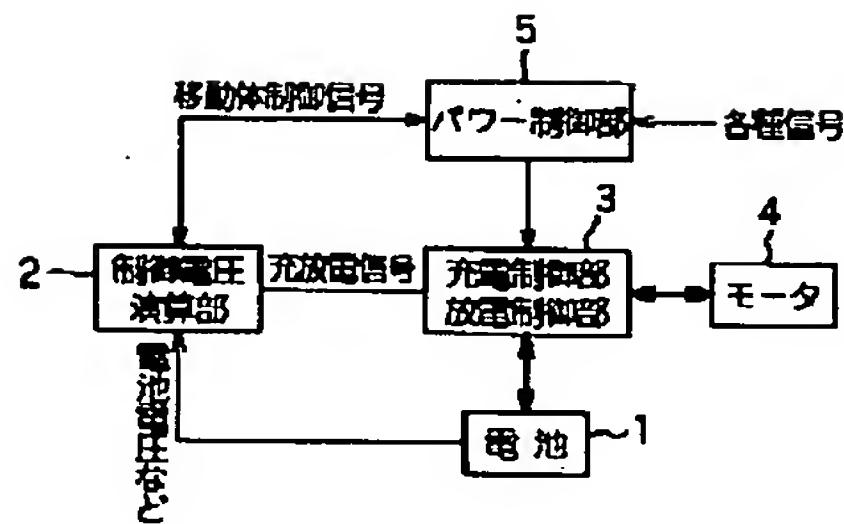
【図5】非水電解液二次電池Bを使用した場合の回生入力特性を示す特性図である。

【図6】従来の回生方法における入出力特性を示す特性図である。

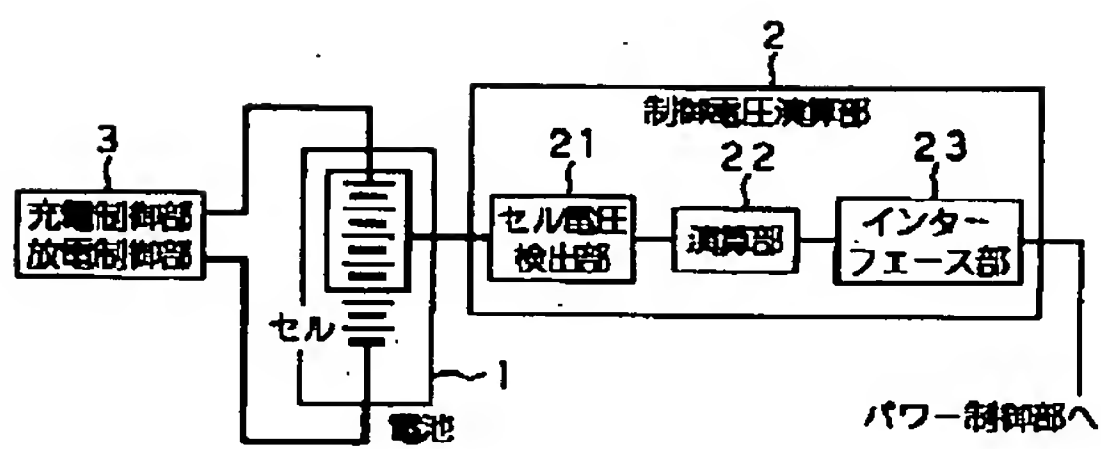
【符号の説明】

1 電池、2 制御電圧演算部、3 充放電制御部、4 モータ、パワー制御部

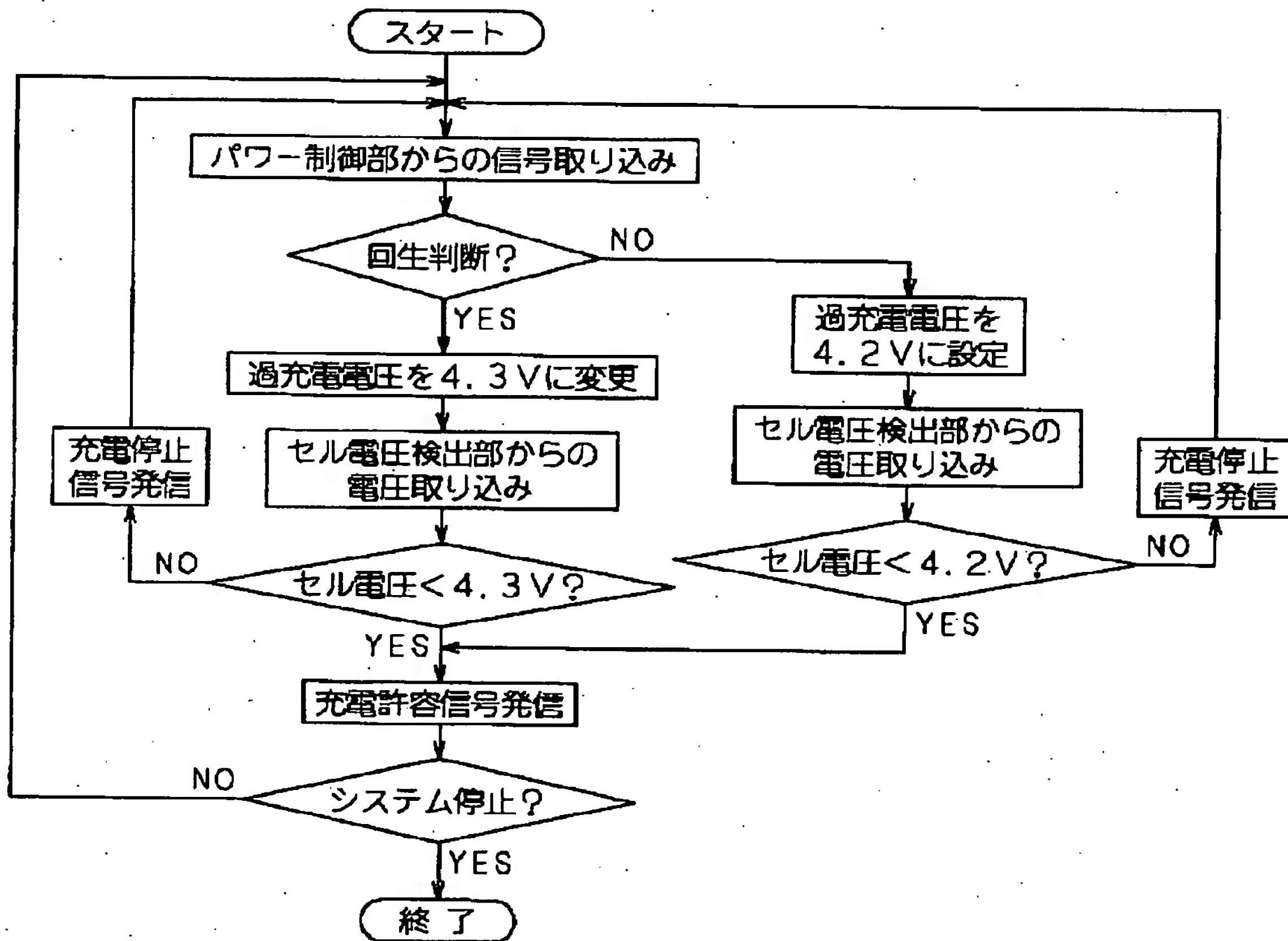
【図1】



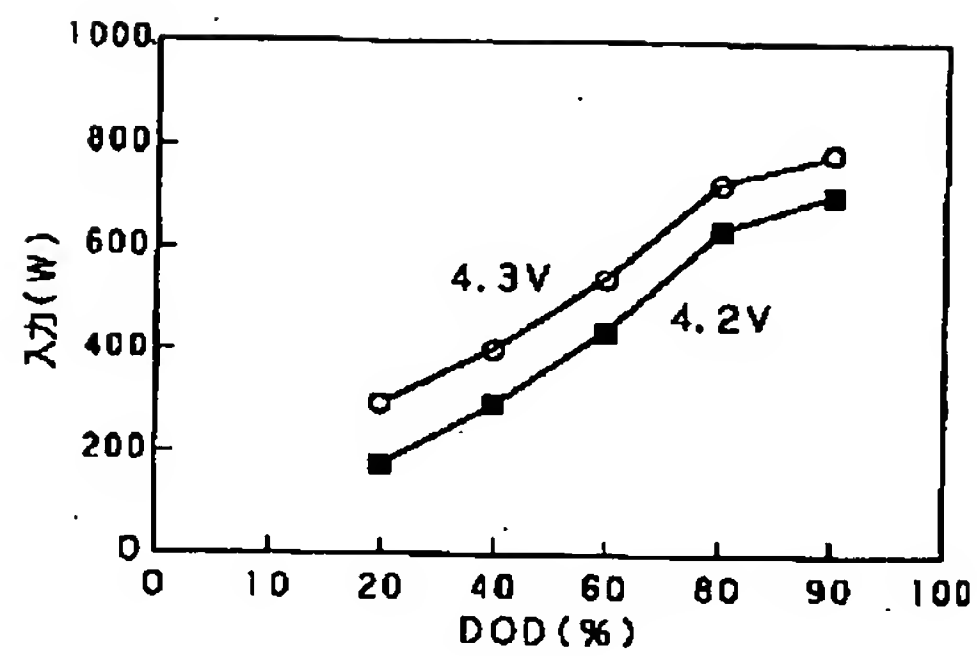
【図2】



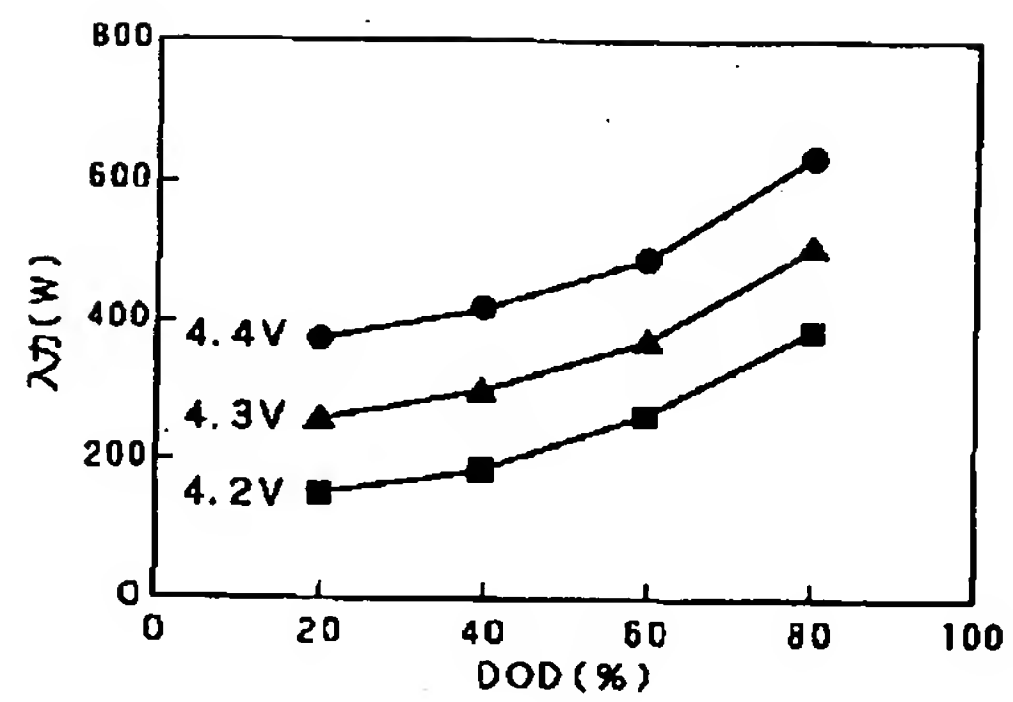
【図3】



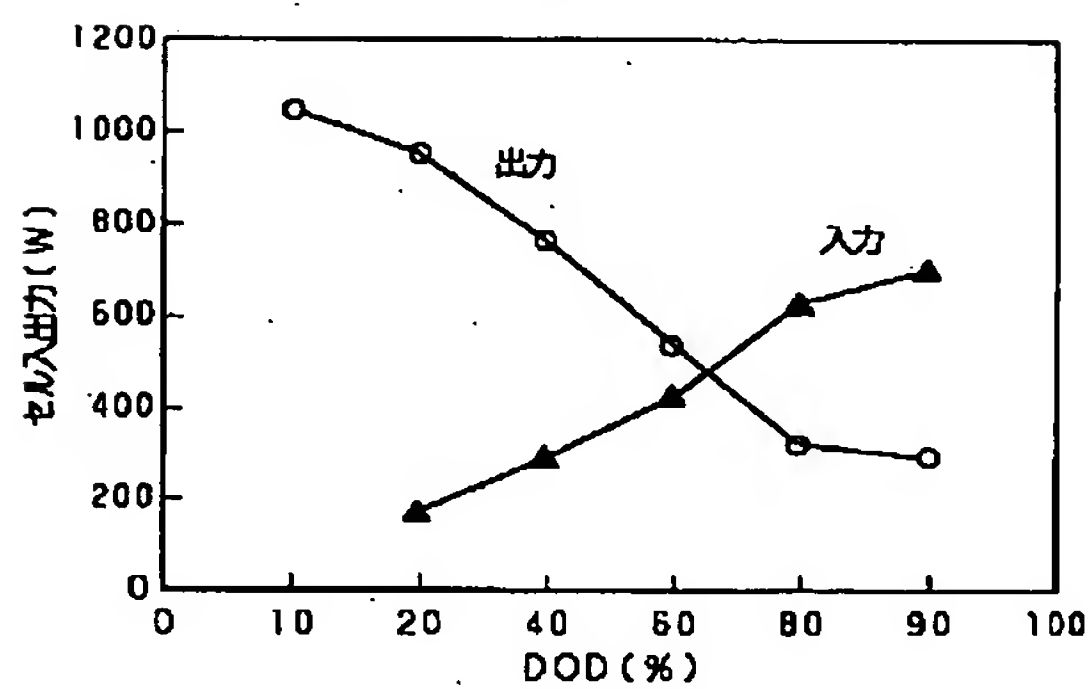
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL06 AL07 AM03  
 AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ04  
 BJ12 BJ14 CJ02 HJ14  
 5H030 AA03 AA10 AS08 BB10 FF41  
 FF43 FF51  
 5H115 PA11 PC06 PG04 PI14 PI16  
 PI29 PO02 PO06 PU01 QE10  
 QI04 QN02 SE06 TB01 TI05  
 TI10 TR19 TU16 UI40